

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-504891

(43)公表日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl.⁶
D 0 1 F 6/04識別記号
Z 7199-3B
B 7199-3B

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平6-500238
 (86) (22)出願日 平成5年(1993)5月28日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)11月28日
 (86)国際出願番号 PCT/F I 9 3 / 0 0 2 3 0
 (87)国際公開番号 WO 9 3 / 2 4 6 8 6
 (87)国際公開日 平成5年(1993)12月9日
 (31)優先権主張番号 9 2 2 4 6 4
 (32)優先日 1992年5月29日
 (33)優先権主張国 フィンランド(F I)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), CA, JP, NO, US

(71)出願人 ボレアリス ホールディング エイ/エス
デンマーク リングバイ ディーケー
2800、ホヴェッドゲーデ 96 リングバイ
(無番地)
 (72)発明者 トゥルネン, オリイ ティー。
フィンランド ポーポー エフアイエヌ
06400、ペエトリンティエ 2
 (72)発明者 フォース, ヤン
フィンランド ポーポー エフアイエヌ
06100、クルエンティエ 1 エイ
 (72)発明者 タエルス, エリック
ベルギー ギール ピー2440 ザンメルシ
ュウェグ 207 ピー
 (74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 溶融紡糸された高強度ポリエチレン繊維

(57)【要約】

本発明は、高密度を有するポリエチレンを紡糸口金を介して溶融紡糸し、紡糸口金から出てくる繊維を冷却し、得られた繊維を50～150℃で延伸することによって製造される高強度ポリエチレン繊維に関する。溶融紡糸に供せられるポリエチレンが、重量平均分子量Mw125000～175000g/mol、数平均分子量Mn26000～33000g/mol、ボリマーフィルタ (Mw/Mn) 5未満、および密度955g/d²より大きいエチレンの単独重合体であると共に、延伸段階における延伸の度合いが少なくとも400%である。

【特許請求の範囲】

1. 高密度を有するポリエチレンを紡糸口金を介して溶融紡糸し、紡糸口金から出てくる纖維を冷却し、得られた纖維を50～150℃で延伸することによって製造される高強度ポリエチレン纖維において、溶融紡糸に供せられるポリエチレンがエチレンの単独重合体であって、
 - ・重量平均分子量M_wが125000～175000g/molであること、
 - ・数平均分子量M_nが26000～33000g/molであること、
 - ・ポリマー分散性(M_w/M_n)が5未満であること、および
 - ・密度が955g/dm³より大きいこと、という条件を満たすと共に、延伸段階における延伸の度合いが少なくとも400%であること。
2. 纖維の延伸が2段階以上で行われることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン纖維。
3. 前記延伸が表面温度が50～150℃であるロールを使用して行われることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエチレン纖維。
4. 延伸段階で纖維が400～2500%に延伸されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエチレン纖維。
5. ポリマー分散性が2～5であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエチレン纖維。

【発明の詳細な説明】

発明の名称

溶融紡糸された高強度ポリエチレン纖維

技術分野

本発明は、高い強度を有し、かつ溶融紡糸されたポリエチレン纖維に関する。

背景技術

合成重合体から纖維を製造する一般的な方法は、紡糸口金を用いて紡糸するという方法である。紡糸口金では、流動状態で運ばれてくる重合体が孔を通して押し出され、形成された纖維が延伸される。このようにして纖維は細くなり、纖維の長手方向に分子鎖の配向が起こる。纖維の製造に使用される重合体を流動状態にする方法に応じて、溶液紡糸纖維、ゲル紡糸纖維および溶融紡糸纖維などがある。

重合体と溶媒との混合物は、溶液紡糸およびゲル紡糸の両纖維用原料として使用される。纖維の工業的生産という見地からは、このような方法にはコストが高くなるという欠点がある。第一に、前記方法による纖維製造においては本来必要ではない薬品（溶媒、膨潤剤）を使用する必要があり、その添加および纖維からの回収は余計なコストを発生させる。第二に、纖維製造工程において本来必要ではない薬品が存在することは生産能力を低下させる。現在のところ、炭素纖維と比肩し得る程度あるいはそれ以上の強度を有する纖維をゲル紡糸法によって製造することができるが、この種の纖維の製造コストが高いことが、この纖維の工業規模でのより広い利用を阻んでいる。

重合体が押出機で単に溶融され、孔を経て押し出されるので、上記の方法に比べて溶融紡糸はより単純である。これによって、本来必要ではない薬品の使用に

関連する余計なコストや欠点を避けることができる。溶融紡糸によって、十分に高い生産率でポリエチレン纖維を生産することも可能である。

最近、高額な炭素纖維やLCP纖維に代わるものとして、高強度ポリエチレン纖維を製造する方法を開発する研究が盛んに行われている。得られた纖維の品質および強度に関する性質に、非常に多くの因子が影響を与える。そのような因子

の中でも、とりわけ、原料としてのポリエチレンの性質、温度などの紡糸条件、紡糸孔の大きさと形状、そして特に延伸に用いられる条件を挙げることができる。繊維原料の性質の中でも、分子量が特に重要であるように思われていた。

従来技術の中でも、特に、英國特許公報1498628号および1568964号に言及しておく。前者の公報による方法では、重量平均分子量が50000～200000であるポリエチレンが繊維状に押し出される。押し出された繊維は100～120℃の温度に1分あたり1～15℃の割合で冷却され、次いで、急速に冷却される。その後、融点よりも少なくとも40℃低い温度にて、延伸倍率1.8で繊維は延伸される。しかしながら、この方法によると、冷却段階が遅い故に紡糸が非常に遅くなってしまう。そのために、この特許に開示されている紡糸速度は4～5m／分でしかない。しかも、その方法によって得られた繊維の強度はあまり高くない。後者の英國特許では、重量平均分子量が150000以上であって、数平均分子量に対する重量平均分子量の割合が5より大きいポリエチレンが使用されている。

従来技術としては、さらに米国特許4228118号を挙げることができ、該特許では、少なくとも20000の数平均分子量および125000より小さい重量平均分子量を有するポリエチレンを220～335℃の温度で押し出し、溶融状態の繊維を冷却し、得られた繊維を30m／分以上の速度で延伸し、その後、115～132℃の温度で繊維を20：1以上の延伸倍率で熱延伸する。この方法が目的とするところは、少なくとも12g/den (10.6cN/dtex) の強度を有する繊維を得ることである。

繊維強度に影響を与える因子とそれらの相互作用とに関する情報は非常に混乱していて不完全である。影響を与える因子のはんのいくつかしか一般には知られていない。例えば、繊維原料の分子量を増加させることによって、基本的に、高強度の繊維が得られることが知られている。同様に、延伸によってより強度の大きな繊維が得られることが知られている。延伸を行うときの条件を様々に設定することによって繊維強度を増加させる試みもなされてきた。

従来技術に従って得られた繊維よりも強度の大きな繊維を製造するのが目的であった場合には、公知の溶液では望む結果が得られなかった。繊維の分子量を無制限に増加させることはできない。それによって、溶融紡糸が行えなくなってしまった。

まゝからである。繊維の延伸にも限界がある。過度の延伸を行えば、必ず、繊維の一部または全部の性質を損ねるからである。

発明の開示

本発明によって、非常に高強度の繊維を得るためにには、繊維原料の性質に一定の制限を設ければよいことが見いだされた。それよって、通常の延伸を行っても、従来技術によって製造された繊維を明らかに越える強度を有する繊維を得ることができる。繊維原料（これは一定の方法で選定されなければならないが）のこれらの性質とは、重量平均分子量、数平均分子量および、特に、両者の割合、換言すれば、分子量分布を反映する、繊維原料として使用されるポリエチレンのポリマー分散性、並びに繊維の密度である。

したがつて、本発明は高強度ポリエチレン繊維に関する。該繊維は、紡糸口金によって高い密度を有するポリエチレンを溶融紡糸し、紡糸口金の孔から出てきた繊維を冷却し、得られた繊維を50～150℃の温度で延伸することによって製造される。本発明による繊維は、溶融紡糸に供されるポリエチレンがエチレンのホモポリマーであつて、

- ・重量平均分子量 M_w が125000～175000g/molであること、
 - ・数平均分子量 M_n が26000～33000g/molであること、
 - ・ポリマー分散性 (M_w/M_n) が5未満であること、および
 - ・密度が955g/dm³より大きいこと、
- という条件を満たすと共に、延伸段階 (drawing step) における延伸の度合い (stretching degree) が少なくとも400%であるということによって特徴づけられる。

上記のように、本発明によるポリエチレン繊維は、重量平均分子量 M_w が125000g/molよりも大きいエチレンホモポリマーを溶融紡糸することによって製造される。分子量が上記より小さいポリエチレンを使用すると、他の条件と関わりなく、得られる繊維の強度は最大値よりも小さいものとなる。一方、重量平均分子量が175000g/molを越えて大きくなると、紡糸が困難になり、本発明による結果が得られない。

本発明による結果を得るために、使用されるポリエチレンの数平均分子量も特定の非常に狭い範囲内になくてはならない。即ち、本発明による M_n は26000～33000g/molの範囲内である。また、重量平均分子量と数平均分子量とを、上記の範囲内で自由に選択してもならず、本発明による両者の割合は一定の範囲内になくてはならない。即ち、ポリマー分散性 (M_w/M_n) は5を越えてはならず、好ましくは2～5の間である。

本発明によるポリエチレン繊維の原料として使用されるポリエチレンにおいて第3に重要なパラメータは密度である。密度が955g/dm³よりも小さいと、他の性質が規定の範囲内で選択されても高強度を達成することができない。すなわち、ポリエチレンの密度は少なくとも955g/dm³でなければならず、好ましくは958g/dm³以上である。

さらに、望ましい強度を得るために、本発明によるポリエチレン繊維は少なくとも400%以上に延伸されなくてはならない。延伸は2段階以上で行うのが好ましい。最終的な延伸は400～2500%でなければならず、好ましくは、700～

2500%である。延伸は、例えば、繊維を1対以上のロールの間に送り込むことによって行なうことができる。ロールのスピードを制御することによって、望ましい延伸度が達成される。延伸に際しては、延伸温度をできるだけ均一に保つために、表面温度が50～150℃であるロールを使用するのが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明を以下の実施例によって説明する。

様々なポリエチレンが押出機で繊維に紡糸された。押出機はスクリューの直径が30mmで、長さ対直径の比 (L/D) が20:1であった。押出機の能力は6kg/hであった。押出機から出てくる溶融したポリエチレンを、供給ポンプによって、直径が1mmで37孔を有する紡糸口金に送り込んだ。各々の孔の長さ/直径比は4であった。

紡糸口金から出てきた繊維は1.5mの長さの冷却管へ導かれる。冷却管を通過した繊維束はリバースロールから延伸ロールへ送られる。延伸ロールは回転速度を可変し得、加熱可能な3対のロールによって構成されている。最初の延伸は前

記3対のロールによって行われた。第二の延伸も同じロールを使用して行った。

延伸された纖維について、延伸率をパーセントで、ティテル (titre) をデシテックス ($1 \text{ dtex} =$ 長さ 10000m 当たりの纖維の重量を g で表したもの) 、伸びをパーセントで、および韌性 (c N/dtex) を、引き落としギャップを 10mm 、引張速度を 40mm/min として D I N 53861に従って測定した。

(例 1)

パイロットスケールの気相反応器で U S 特許4482687号に従って調製したチグラー・ナッタ触媒を使用してエチレンを重合することによって、エチレン単独重合体を製造した。トリエチルアルミニウム（以下、「T E A」）と記載することがある）を共触媒として使用した。重合条件は以下の通りである。

反応温度 (°C)	108
水素／エチレン割合	0.20
エチレン分圧 (bar)	9.5
製造速度 (kg/h)	7~8

得られたポリエチレンの性質は以下の通りであった。

重量平均分子量 (M_w)	=	120000 g/mol
数平均分子量 (M_n)	=	26100 g/mol
ポリマー分散性D (M_w/M_n)	=	4.6
溶融粘度 M I _z	=	1.5
密度	=	961 g/dm ³

紡糸温度 190°C で上記装置を用いて纖維を紡糸し延伸した。延伸条件および纖維の性質を表1に示す。

表1

延伸段階	延伸条件						延伸 %	ティトル (titre) dtex	韌性 cN/dtex	伸び %				
	第1ロール		第2ロール		第3ロール									
	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C								
第1延伸	20	65	100	100	200	130	900	8.2	10.0	22				
第2延伸	20	50	38	110	45	100	2150	3.8	14.4	12				

2回の延伸を行っても最上の結果は得られていないが、最初の延伸の後に、既に、U.S.特許4228118に開示されているのに近い強度が得られている。

(例2)

実施例1で製造されたポリエチレンから紡糸温度190°Cで繊維を紡糸し、延伸した。延伸条件および結果を表2に示す。

表2

延伸段階	延伸条件						延伸 %	ティル (titre) dtex	韌性 cN/dtex	伸び %				
	第1ロール		第2ロール		第3ロール									
	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C								
第1延伸	20	90	120	110	240	130	1100	7.5	10.3	23				
第2延伸	20	50	35	110	40	100	2300	3.5	15.8	14				

(例3)

パイロットスケールの気相反応器でU.S特許4482687号に従って調製したチーグラー・ナッタ触媒を使用してエチレンを重合することによって、エチレン単独重合体を製造した。トリエチルアルミニウム（以下、「TEA」と記載することがある）を共触媒として使用した。重合条件は以下の通りである。

反応温度 (°C)	108
水素／エチレン割合	0.20
エチレン分圧 (bar)	20.0
製造速度 (kg/h)	7~8

得られたポリエチレンの性質は以下の通りであった。

重量平均分子量 (M_w)	=	158500	g/mol
数平均分子量 (M_n)	=	32700	g/mol
ポリマー分散性D (M_w/M_n)	=	4.8	
溶融粘度 M I _z	=	0.5	
密度	=	961.4g/dm ³	

紡糸温度190°Cで上記装置を用いて纖維を紡糸し延伸した。延伸条件および纖維の性質を表3に示す。

表3

延伸段階	延伸条件						延伸 %	ティテル(titre) dtex	韌性 cN/dtex	伸び %				
	第1ロール		第2ロール		第3ロール									
	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C								
第1延伸	20	50	80	110	169	130	700	8.6	16.5	33				
第2延伸	20	50	32	110	37	100	1400	4.2	18.7	16				

(例4)

実施例1で製造されたポリエチレンから、上記装置を用いて紡糸温度285°Cで纖維を紡糸し、延伸した。延伸条件および結果を表4に示す。

表4

延伸段階	延伸条件						延伸 %	テイル(titre) dtex	韌性 cN/dtex	伸び %				
	第1ロール		第2ロール		第3ロール									
	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C								
第1延伸	20	50	90	110	180	130	800	7.2	8.6	25				
第2延伸	20	50	38	110	45	100	1900	3.3	13.8	16				

(例5<比較例>)

市販のエチレン単独重合体 (NCPE 1901, ネステオイ製) から例1と同様にしてポリエチレン繊維を紡糸・延伸した。重合体の性質は次の通りであった。

重量平均分子量 (M_w)	=	170500	g/mol
数平均分子量 (M_n)	=	25300	g/mol
ポリマー分散性D (M_w/M_n)	=	6.7	
溶融粘度 M_{I_2}	=	0.7	
密度	=	952	g/dm ³

前記ポリエチレンから、実施例1と同様にして、紡糸温度190°Cで繊維を紡糸・延伸した。条件および結果を表5に示す。

D値が5より大きく密度が955g/dm³より小さいポリエチレンを使用すると、本発明による繊維の対応する各評価項目における値よりもはるかに小さな強度しか得られないことが、この結果よりわかる。

表5

延伸段階	延伸条件						延伸 %	ティアル (dtex	韌性 cN/dtex	伸び %				
	第1ロール		第2ロール		第3ロール									
	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C								
第1延伸	30		100		106		250	31	4.3	194				
第2延伸	30	50	61	110	82		850	12.6	10.6	16				

(例6<比較例>)

市販のLLDPE重合体(NCPE 8020, ネステオイ製)から例1と同様にしてポリエチレン繊維を紡糸・延伸した。重合体の性質は次の通りであった。

重量平均分子量 (M_w) = 120000 g/mol

数平均分子量 (M_n) = 30000 g/mol

ポリマー分散性D (M_w/M_n) = 4

溶融粘度 M_I = 0.9

密度 = 919 g/dm³

前記ポリエチレンから、実施例1と同様にして、紡糸温度190°Cで繊維を紡糸・延伸した。条件および結果を表6に示す。

密度が非常に小さいエチレン重合体を使用すると、本発明による繊維の対応する各評価項目における強度値よりも、得られた繊維の強度がはるかに小さくなることが、この結果よりわかる。

表 6

延伸段階	延伸条件				延伸 %	ティテル (dtex titre)	弹性 cN/dtex	伸び %
	第1口一ル	第2口一ル	第3口一ル	速度 m/s				
速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C	速度 m/s	温度 °C			
第1延伸	20	50	69	80	91	80	350	24.5
第2延伸	20	50	25	80	29	80	550	22.8
							3.6	3.2
							4.0	3.1

(例7)

エチレン単独重合体を以下のようにして製造した。

パイロットスケールの気相反応器でフィンランド特許出願901895号に従って調製したチーグラー・ナッタ触媒を使用してエチレンを重合することによって、エチレン単独重合体を製造した。トリエチルアルミニウム（以下、「T E A」と記載することがある）を共触媒として使用した。重合条件は以下の通りである。

反応温度 (℃)	109
水素／エチレン割合	0.11
エチレン分圧 (bar)	11.0
製造速度 (kg/h)	7~9

得られたポリエチレンの性質は以下の通りであった。

重量平均分子量 (M_w)	=	139000	g/mol
数平均分子量 (M_n)	=	31500	g/mol
ポリマー分散性D (M_w/M_n)	=	4.4	
溶融粘度 M I ₂	=	0.5	
密度	=	959	g/dm ₃

得られたポリエチレンから、紡糸温度190°Cで上記装置を用いて纖維を紡糸し延伸した。この例では、纖維は1回だけ延伸した。延伸条件および纖維の性質を表7に示す。

表 7

延伸段階	延伸条件						延伸 %	$\frac{\text{引張強度}}{\text{伸長率}} (\text{cN/dtex})$	伸び %			
	第1ロール		第2ロール		第3ロール							
	速度 m/s	温度 ℃	速度 m/s	温度 ℃	速度 m/s	温度 ℃						
第1延伸	0.39	90	5	90	—	—	1180	3.25	17.6			
第2延伸	0.39	90	5	90	—	—	1180	3.25	14.0*)			
									4			

*) 伸びと韌性の測定においては、引き落としギャップを100mmとし、引張速度を100mm/分とした。この条件では、測定された値はDIN 5381に比べて3~4 cN/dtex小さくなる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 93/00230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC5: D01F 6/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC5: D01F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched SE,DK,FI,NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 1498628 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION), 25 January 1978 (25.01.78) --	1
A	GB, A, 1568964 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION), 11 June 1980 (11.06.80) --	1
A	US, A, 4228118 (WEN-LI WU ET AL.), 14 October 1980 (14.10.80) --	1
A	US, A, 4415522 (GIANCARLO CAPACCIO ET AL.), 15 November 1983 (15.11.83) -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "C" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
2 Sept 1993	03 -09- 1993	
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86	Authorized officer Jack Hedlund Telephone No. +46 8 782 25 00	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

30/07/93

 International application No.
PCT/FI 93/00230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A- 1498628		NONE		
GB-A-	1568964	11/06/80	DE-A- 2650747 FR-A,B- 2330716 FR-A,B- 2352652 JP-C- 1582621 JP-A- 52074682 JP-A- 61016832 JP-A- 62043407 JP-B- 63023203 NL-A- 7612315 US-A- 4268470 US-A- 4525564 US-A- 4647640	12/05/77 03/06/77 23/12/77 11/10/90 22/06/77 24/01/86 25/02/87 16/05/88 09/05/77 19/05/81 25/06/85 03/03/87
US-A-	4228118	14/10/80	US-A- 4276348	30/06/81
US-A-	4415522	15/11/83	AU-B- 498241 AU-A- 7864475 CA-A- 1083315 DE-A,C- 2509557 FR-A,B- 2263097 GB-A- 1506565 JP-C- 1344090 JP-A- 50126921 JP-B- 61006163 JP-A- 61063710 NL-A- 7502592 US-A- 4254072	22/02/79 02/09/76 12/08/80 11/09/75 03/10/75 05/04/78 29/10/86 06/10/75 24/02/86 01/04/86 09/09/75 03/03/81

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.